Recycling of polyamide fibre waste - to give prods. useful in building, ship construction etc.

Patent Number: DE4014012 Publication date: 1991-10-31

HOEPPNER HEINZ DIPL ING (DE) Inventor(s): HOEPPNER HEINZ DIPL ING (DE) Applicant(s):

Requested

DE4014012 Patent:

Application

DE19904014012 19900427 Number:

Priority Number

DE19904014012 19900427

C08J3/24; C08J5/00; C08J11/04; C08L23/08; C08L31/04; C08L61/00; C08L63/00; (s): **IPC**

C08L67/00; C08L69/00; C08L77/00; C08L81/06; C08L83/04 Classification:

C08J11/06, C08J11/08, C08J11/10 EC Classification:

Equivalents:

Abstract

Prodn. of a composite construction material contg. variable amts. of polyamide fibre waste is effected by (i) dissolving the waste fibres in acid; (ii) adding fibres to thicken the soln. and/or neutralising the soln. with a base; (iii) hardening the compsn. by adding water as a catalyst, the water being obtd. from the neutralisation or from dilution of the acid or being added after forming the compsn.; (iv) using salts from the neutralisation and minerals to effect solidification and act as flame proofing agents; (v) modifying the compsn. with acid-resistant fibres, granulates, powders and pigments; and (vi) treating the compsn. in a plant having a mixing device, low pressure chamber and air-cleaning device.

Pref. (a) other acid-sol. polymers can be mixed in after the above processing, e.g. EVA, polycarbonates, polysulphones, epoxy resins and/or silicones; or (b) other polymers such as polycarbonates, polyethylene terephthalate, phenol-HCHO resins, aminoplasts, glass fibre-reinforced polyesters and/or silicones can be added after neutralisation with a base (i.e. after stage (ii)).

USE/ADVANTAGE - Waste polyamide fibres from carpet prodn. can be recycled using waste diluted acid to give prods. which combine the tensile, bending and impact strengths of the polymer with the UV and weathering resistance of the additives. The process can be effected in simple appts. and the prods. are useful in building components, ship constructions, table-tennis surfaces, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



- 19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND
- **® Offenlegungsschrift**



DEUTSCHES PATENTAMT _® DE 40 14 012 A 1

P 40 14 012.1 (21) Aktenzeichen: 27. 4.90 Anmeldetag:

31, 10, 91 Offenlegungstag:

(5) Int. Cl. ⁵ : C 08 J 11/04	
C 08 L 77/00	
C 08 J 3/24	_
C 08 J 5/00	4
C 08 L 23/08	
C 08 L 31/04	2
C 08 L 63/00	01
C 08 L 69/00	4
C 08 L 81/06	7
C 08 L 83/04	
C 08 L 67/00	各
C 08 L 61/00	-
// B63B 5/24,A47B	ш
25/00	

(7) Anmelder:

Höppner, Heinz, Dipl.-Ing., 3452 Bodenwerder, DE

② Erfinder: gleich Anmelder

(A) Verfahren zur Herstellung von Verbundbaustoffen mit variablem Kunststoffanteil aus Polyamidfaserabfall

5) Das Verfahren dient der Verwertung industriellen Polyamidfaser- und Dünnsäureabfalles durch Lösung der Fasern in der Säure und Neutralisierung der Lösung mittels basischer Zusätze. Es entstehen so sehr schnell, teils geblähte, teils ungeblähte Konglomerate, die sich leicht zu Bauteilen ausformen lassen. Kunststoffeigenschaften vereinen sich mit denen der Gesteinsbildner: Zug-, Biege-, Schlag-, Bruch-, Wasser-, Quell-, Abriebfestigkeit und Frostbeständigkeit des Kunststoffes zum Teil mit Druck-, UV-, Witterungsstabilität der Gesteinsbildner. Modifizierungen durch Glasfasern, Perlite, Farben sind u. a. möglich. Die Verarbeitung der aggressiven Chemikalien in der dargestellten Exclave mit Mischanlage und Abluftreinigung soll Arbeitern und der Umweit Schutz bieten. Materialverwendung im Hoch- und Bootsbau möglich. Raumgewicht 0,2-1 kg/l. Produktion weitgehend regelbar.

Die Erfindung betrifft ein (Recycling-)Verfahren, das es erlaubt ohne teuren Kunststoffmaschinenpark aus Produktionsabfall Verbundbaustoffe herzustellen, und diese gleichzeitig, selbst in großen Teilen, schnell auszuformen. Verbunden werden Zug-, Biege- und Schlagfestigkeit des Kunststoffes mit der Druck-, UV-, Witte-

rungsfestigkeit der Gesteinsbildner. Das Material eignet sich, je nach Zusammensetzung, 10 für verschiedene Hochbauzwecke, unter Umständen

Bei der hiesigen Teppichbodenindustrie fallen monatauch für den Bootsbau. lich ca. 9 t kurze Polyamid-Faserfusseln ab, für die eine Verwertung fehlt, die zu entsorgen sind. Kunststoff-Ab- 15 fallbeseitigung wird zunehmend schwieriger: Verbrennungen auf See verboten, vorhandene Anlagen zu Lande langfristig ausgebucht, neue werden kaum genehmigt, Deponierungen problematisch, jetzt in Ostdeutschland gestoppt.

Obwohl das Material an sich thermoplastisch ist, widersetzt es sich infolge von Wasseraufnahme einer erneuten Verschmelzung. Für das Bauwesen erleidet das Polyamid Entwertung durch die meist fehlende Schwe-

Das Verfahren erlaubt die Einarbeitung spezieller rentflammbarkeit. Flammschutzmittel, ferner auch die Verwertung von Abfall-Dünnsäure.

1. Der Faserabsall wurde vor einigen Jahren zur Stand der Technik: Herstellung von Putzträgerplatten verwendet. In welcher Form das Material genutzt, wie es verarbeitet wurde, ist nicht bekannt. Die Produktion

2. Über die (Säure-)Löslichkeit von Kunststoff gibt Saechtling im Kunststoff-Taschenbuch, 23. Auflage, Hauser-Verlag S. 537 Auskunst Es wird auf Spannungsrißgefahr, bei Säureeinwirkung auf Polyamid,

3. Polyamid, gelöst in Ameisensäure, ist als Kleber für Polyamidteile bekannt.

Kritik am Stande der Technik:

1. Die Kunststoffindustrie schießt mit ihrer Pro- 45 duktivität und ihrer stürmischen Entwicklung neuer, noch besserer Kunststoff glatt an der Abfallver-

2. Die Bauwirtschaft vermag nicht Daten der Industrie vorzugeben für Baustoffe und -techniken, die 50 zur Erreichung einer Wirtschaftlichkeit von Bauwerken erforderlich wären. Sie findet sich damit ab, das auf den Markt kommende, also meist das Überkommende, zu verarbeiten. Bauen bedeutet, daß bei hohem Lohnaufwand viel zu feste, zu schwere, 55 verkleidungsbedürftige Materialien mit unzureichender Wärmedämmung mit Dämmungen verkleidet werden müssen, die ihrerseits eine Bekleigen und Durchseuchtungen, meist unter Schimmel- 60 Geeignete Säuren für das Verfahren bildung, reduziert wird. Wesentlich sinnvoller wäre es, einen Baustoff in sich so abzustimmen, daß er sowohl die statischen, als auch die Belange der Dämmung, auch des Schalls, der Oberflächenstruktur wie auch rationeller Herstellung und Verarbei- 65 tung, nicht zuletzt auch des Brandschutzes, der Dampfdruckoffenheit, der Quell-, Schlag- und Bruchfestigkeit erfüllt.

Umweltfreundlich Polyamidfaserabfall und Dünnsäure zu verwerten durch kostengünstige Bauteilproduktion, die der Kritik weitgehend Rechnung trägt.

Die Aufgabe wird gemäß Patentanspruch 1 wie folgt gelöst:

1. Um einen kontinuierlichen Arbeitsfortgang und gleich bleibende Qualität zu erreichen, werden die benötigten Materialien dem Rezept entsprechend portioniert, alle festen Stoffe sollen völlig trocken

Der Polyamidfaserabfall wird entweder mit der Säure oder den inaktiven Zusätzen vermengt, anschließend im ersteren Fall die Zusätze, sorgfältig gemischt, im letzteren die Säure dazu gegeben.

Abhängig vom Säureanteil entsteht, gut durchgemischt, fließendes Mus, zäher Brei oder nach Salzzugabe und Abgabe von Säurewasser Knete. Diese Vorprodukte sind ohne Qualitätsverlust mindestens einen Tag haltbar.

Anschließend stehen 2 Verfahrensschritte zur Wahl:

a) Einbringen des Vorproduktes in die Form, anschließend Neutralisierung, geeignet für dünnwandige, großslächige Bauteile. Dabei wird das Ausformen durch Bildung einer nicht klebenden Haut erleichtert, die entsteht, wenn man das Vorprodukt mit Werkzeug formt, das mit Säurewasser benetzt ist.

(Vorteil gegenüber Polyester.) b) Zugabe der Neutralisationsstoffe mit sofort anschließender, schneller Formung,

geeignet vornehmlich für zu schäumende, dikkere Bauteile. Dabei nimmt der aufsteigende Schaum von selbst die Konturen der Form an. Schnelles, gründliches Eimischen der Neutralisatoren ist in beiden Fällen erforderlich. Die Reaktionszeit, im allgemeinen wenige Sekunden bis wenige Minuten, kann durch Reaktionshemmer etwas verlängert werden. Bei manchen Rezepten ist noch eine Entsäuerung des Formlings durch Ausnutzung osmotischen Druckes, durch Wässerung mit oder ohne basische Zusätze erforderlich. Die sich dabei bildenden Dünnsäuren lassen sich nach Mischung mit konzentrierter Säure wiederverwenden. Die Zeit bis zur Erreichung der Entformungshärte (ca. eine Minute bis mehrere Stunden) ist abhängig von der Geschwindigkeit mit der alle Polyamidmoleküle mit dem Katalysator Wasser in Verbindung treten können, am kürzesten in den Fällen, wo aus der Neutralisation selbst Wasser freigesetzt wird.

Die leicht auszuführenden Arbeitsgänge lassen sich weitgehend automatisieren, Teilstücke mit gleichem Material biegefest verbinden.

1) Schwefelsäure, techn. Qualität, verdünnt auf

Verarbeitungsvorteile: starke Säure, nicht flüchtig (Gefahr der Atemwegsverätzung geringer) günstiges Preis-Nutzen-Verhältnis, Abfall-Dünnsäure-Verwertbarkeit, gute Produktfestigkeit erreichbar. Zugabe bei steifer Lösungskonsistenz 12-15

bei plastischer Lösungskonsistenz 1,6-2,3 bei dünnflüssiger Lösungskonsistenz 2,3

I je kg trockener Polyamidfasern

desgl, verdünnt auf 1.4-1.5 kg/l, für Arbeitsweisen mit zweiter Neutralisatorzugabe nach erstem Re- 5 aktionsende.

desgl, konzentriert, zur Glassaserbenetzung.

2) Salzsäure, techn. Qualität, 19-21 Bé

Verarbeitungsvorteile: starke Säure, löst Polyamid noch in Verdünnung 2 Raumteile Säure: 1 Raum- 10 teil Wasser, günstiges Preis-Nutzen-Verhältnis, Dünnsäure-Verwertbarkeit, gegenüber 1) größere

Zug- und Biegefestigkeit Nachteil: Flüchtige Säure, Verarbeitung nur mit

Atemschutz oder in der Exclave

3) Phosphorsäure 75%ig.

nicht flüchtige, schwächere Säure.

Nachteile: Hoher Preis; das Material, das thermoplastische Eigenschaft erhält, ist nur in Verbindung mit Kochsalz und weißem Zement zu stabilisieren. 20

4) Ameisensäure

Nachteile wie bei 2) und teuer.

Zusatzstoffe inaktive (-re)

Durch ihre lange anhaltende Säurebeständigkeit kann ihre Zugfestigkeit (viele Wenig ergeben ein Viel) bzw. Mineralbildung zur Nachhärtung nutz- 30 bar gemacht werden. Sie liefert ein Gerüst für Schäume, spaltet z.T. unter Säureeinfluß langsam Wasser ab (Basaltwolle) und leitet den Katalysator Wasser weiter. Zugabe etwa 5-40 Gew.-% des Polyamidanteiles.

2) Glasfasern (Glasseide) zur Bewehrung; am einfachsten zu erreichen durch Beimischung von 1,5-2,5 cm langen Stapelfasern. Benetzung vor Verarbeitung mit konzentrierter Schwefelsäure baut den die Fasern umgebenden 40 Wasserfilm ab und erhöht so die Haftung an Polyamidmus. Wesentliche Erhöhung der Zug- und Schlagfestigkeit wies die Mitsubishi Gas Chemical Inc. Tokio, so für thermische Polyamid-Verarbeitung (024 74 101 v. 2. 10. 74) schon bei 3 mm Faser- 45 länge nach. Das Einmischen ist einfacher als das Laminieren mit Polyester. Die schneller und kostengunstiger erreichbare Materialdicke ergibt beim Bootsbau größere Trimmstabilität Vorteilhaft gegenüber Polyester ist auch die Geruchfrei- 50 heit des fertigen Materials. Sandwich-Konstruktionen mit Laminaten sind herstellbar.

Zugabe etwa 5-30 Gew.-% des Polyamidanteils.

aus sonst unverwertbarem Plastik-Haushaltsmüll 55 nudelförmig geschnitten und gereinigt.

Bei 2) und 3) sind zur leichteren Härtung wasserspendende Zusätze erforderlich.

zur Erhöhung der Wärmedämmung und Witte- 60 rungsbeständigkeit, zur Minderung der Entflammbarkeit und des Gewichtes.

Zusatz bis 25 Gew.-% des Polyamidanteils bei Korn-Ø bis 1,5 mm, bei größerem auch mehr.

5) Sand, Kies, Bims, Blahton, -schiefer für sehr druckfeste Bauteile

6) Flammschutzmittel handelsübliche halogenhaltige und -freie, roter

Bei porigem Material ohne Säurerest ist auch eine nachträgliche Tränkung mit 1:1 wasserverdünntem Wasserglas mit oder ohne Weißkalkzusatz möglich (zusätzliche Härtung).

7) Eisenoxid (rot, gelb)

zum Färben, als Reaktionsverzögerer und Nachhärter

für leichte, sehr feste Produkte. Zugabe nach Mußentwässerung mit Kochsalz. Verwendung setzt Erfahrung voraus. Spätere Spannungsmißbildungen möglich.

Schwefelsäure-Polyamid-Lösung zusätzlich 9) Kochsalz Salzsäure bildend (Chlorwasserstoffgas-Austritt!), dadurch Reaktionsverzögerung Säurewasserab-scheider, Knetkonsistenz gebend, Verfestiger. In Salz- oder Phosphorsäurelösung Spannungsrißgefahr mindernd, s. w. v., ohne Chlorwasserstoffgas-Austritt bei der Phosphorsäurelösung.

10) Weißleim - erhöht die Festigkeit.

11) Harnstoff - Wasserspender, ergibt leichtes, elastisches Material. Gut mit Styroporgranulat zu verarbeiten.

12) Pflanzenöl – erleichtert das Walzen des Materials, mindert Verzug dünner Formteile.

Neutralisatoren

25

Verwendung einzeln oder im Gemisch mit anderen.

1) Kohlensaurer Kalk, auch mit Magnesiumoxidanteilen Ø ca. 1 mm, durch Wasser- und Kohlendioxidabspaltung besonders geeignet für zu schäumende Teile mit 0,2-0,5 kg/l Raumgewicht (trokken) (Säure 1 u. 2)

besonders geeignet für ungeschäumte, kleinporige

3) Graukalk (Mauerbinder)

bei Schwefelsäurelösung nach Aufschäumen gut preßbar, bei Salzsäurelösung gute Festigkeiten ohne Schaumbildung.

4) Weißer Portlandzement

in geringen Mengen zu verwenden. Sehr schnelle Reaktion, guter Härter.

(Bei grauem Zement Verpuffungs- und Vergiftungsgefahr durch schlagartig freigesetzten Schwefelwasserstoff aus Schwefelsäurelösungen.)

Granulat, Ø ca. 1 mm, bei Salzsäurelösungen besonders angenehm zu verarbeiten, mindert Chlorwasserstoffaustritt, härtet unter Kochsalzslösung bei Wasserabspaltung.

Reaktionsverzögerer,

auf die Neutralisatoren anzuwenden:

1) Trockene Kälte

2) Geringe Zerteilung, max. Ø 2 mm

3) Umhüllungen aus

a) handelsüblichem Kleister für schwere Tapeten, Ansatz 1:5, mit oder ohne Kunstharzzusatz. Der Kleister verteilt sich gut auch auf pulverförmige Neutralisatoren, bildet dabei, bei geringer Neigung zum Verklumpen, kaum noch staubende, griesförmige Körnungen.

b) geschmolzenem Kokosfett, Paraffin, Stearin

c) Bohnerwachs verleihen dem Produkt gute Homogenität, wirken wasserabweisend, erhöhen die Ent-

d) verdünnte Lacke, erhöhen die Entslammbar- 5 keit, verklumpen leicht.

4) Vorbehandlung mit (verdünnter, schwächerer) Säure und anschließender Trocknung.

Durch Einsatz von Reaktionsverzögerern ist am ehe- 10 sten ein Neutralisationsüberschuß einmischbar, der wegen saurer Umwelteinflüsse günstig erscheint.

Mischungen aus Salz- und Schwefelsäure sind vertretbar. Dort wo das Neutralisatorpotential zur Säurebindung nicht ausreicht, ist frühzeitiger Festigkeitsabbau 15 wahrscheinlich. Das Farbbild der Lösungen ändert sich mit den chemischen Einflüssen, Farben verdecken allerding sonst ersichtliche Veränderungen. Lilafärbung von Schwefelsäurematerial läßt Restsäure vermuten. Das nach der Neutralisation anfallende Material ohne Farb- 20 zusatz ist hier sonst weißgrau, stumpf. Salzsäurematerial ohne Farbzusatz oder Material mit Salzzugabe bleibt lila. Auf den Oberflächen der Materialien lassen sich Anstriche verschiedener Art aufbauen, denn sie sind lösungsmittelfest Speziell bei Hochbauteilen sollte der 25 Farbauftrag nicht die Schwerentflammbarkeit mindern.

Zum Schutz gegen die zu verarbeitenden, aggressiven Chemikalien ist die Verwendung eines weitgehend abgeschlossenen Produktionsraumes zweckmäßig, der das Arbeiten von außen ermöglicht: eine Exclave mit vorge- 30 schalteter Mischanlage, schematisch dargestellt auf Seite 11, 12 und 13. Auf den Patentanspruch 1.9 wird verwiesen.

Erklärung der Bezeichnungen:

- 1 Polyamidfasersilo mit Fördereinrichtung nach 5
- 2 Mineralfasersilo mit Fördereinrichtung nach 5
- 3 Neutralisatorsilo mit Fördereinrichtung nach 6
- 4 Säurebehälter mit Schwimmerventil und Auslauf 40 nach 6
- 5 Fasermischer
- 6 Konglomeratmischer
- 7 durchsichtige Exclave mit
- 7.1 einklemmbaren, kondomartigen, der Körperform 45 angepaßten Arbeitsbuchten
- 7.2 filmartigen, weiterspulbaren Sichtfenstern
- 7.3 Arbeits- und
- 7.4 Signalleuchten
- 7.5 Werkzeug- und Hilfsmittelablage
- 7.6 Untertritt
- 7.7 Verstellschienen für Größenänderungen
- 7.8 flexiblen Formeneinschub
- Exclavenvolumen im Unterdruck
- 8 Luftwäscher
- 9 Formen auf Rollbahn.

Gewerbliche Anwendbarkeit

a) im behördlich stark reglementierten Hochbau 60 z. Zt. begrenzt: Herstellung von Fassadenelementen als Vollwärmeschutzträger, max. 0,4 qm groß, 5 kg schwer; Fenster u. -bänke, Türen, Tore, sofern nicht fh- oder fb-Ausführung erforderlich ist, Zargen, wasserfeste Einbauschränke, leichte Trenn- 65 wände, Raumteiler, Balkonverkleidungen, fäulnissichere Gartenhäuschen.

Vor der Herstellung tragender Bauteile sind Prüf-

und Zulassungsverfahren zu bestehen, und Vorurteile hinsichtlich des Schallschutzes, insbesondere der Luftschalldämpfung, auszuräumen. Hier haben die Hebel-Gasbetonwerke, Holding GmbH, 8080 Fürstenfeldbruck, mit ihrer Mitteilung vom März '90: "Die neue Schallschutz-Norm und ihre Konsequenzen für Planung und Bauausführung", gestützt auf zahlreiche amtliche Messungen, bereits einen breiten Angriff eingeleitet.

Rationell produzierbare, ingenieurmäßige Konstruktionen, die sich an den Stahlbetonblau anlehnen durch Faser- oder metallbewehrte Zugspannungs- und besonders seste Druckzonen, die jedoch nur noch 1/8 bis 1/10 des Stahlbetongewichtes haben und dennoch alle bauphysikalischen und wohntechnischen Anforderungen bei minimaler Dimensionierung integrieren, erscheinen möglich, eventuell auch der erschwingliche Einsatz spezieller Polya-

b) im Bootsbau, mindestens in Teilbereichen

c) wasserfeste Tischtennisplatten.

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung von Verbundbaustoffen mit variablem Kunststoffanteil aus Polyamidfaserabfall, dadurch gekennzeichnet, daß
- 1.1 die Fasern in Säure gelöst, und die Lösung
- 1.2 durch Zugabe ungelöster Fasern verdickt und/ oder
- 1.3 durch basische Zusätze neutralisiert,
- 1.4 ein Katalysator, hier Wasser,

35

- 1.5 gewonnen aus der Neutralisation, oder aus der Säureverdünnung, oder durch Zugabe nach dem Formen, zur Kunststoffhärtung dient,
- 1.6 Salze, die bei der Neutralisation entstehen, als Mineral in einem Konglomerat zur Verfestigung und als Entflammungsschutz herangezogen wer-
- 1.7 nicht reaktive Stoffe, z.B. säurefeste Fasern, Granulate, Pulver und Farben zur Modifizierung beigemengt werden können.
- 1.8 Reaktionshemmer und
- 1.9 eine Produktions-Exclave mit Mischeinrichtungen, Unterdruckkammer und Luftreinigung, der beigefügten Darstellung entsprechend, verwendet
- 2. Verfahren nach 1. dadurch gekennzeichnet,
- 2.1 daß andere säurelösliche Kunststoffe, z.B. Ethylen-Vinylacetat, Polycarbonat, Polysulfon, Epoxidharze, Silicone, auch unter Druck und/oder erhöhter Temperatur, einzeln oder im Mischung nach dem Verfahren verarbeitet werden.
- 3. Verfahren nach 1., dadurch gekennzeichnet, daß das Lösen des Kunststoffes durch Basen erfolgt, die Härtung hingegen durch Säuren (Umkehrung von 1. bzw. 2.1), z. B. bei Polycarbonat, Polyethylenterephthalate, Phenolformaldehydharze, Aminoplaste, GF-Polyester, Silicone, verarbeitet ansonsten nach
- 4. Verfahren nach 1. dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung der Haftung zwischen der Polyamidlösung und Glasfasern, letztere vor dem Einmischen mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt werden.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

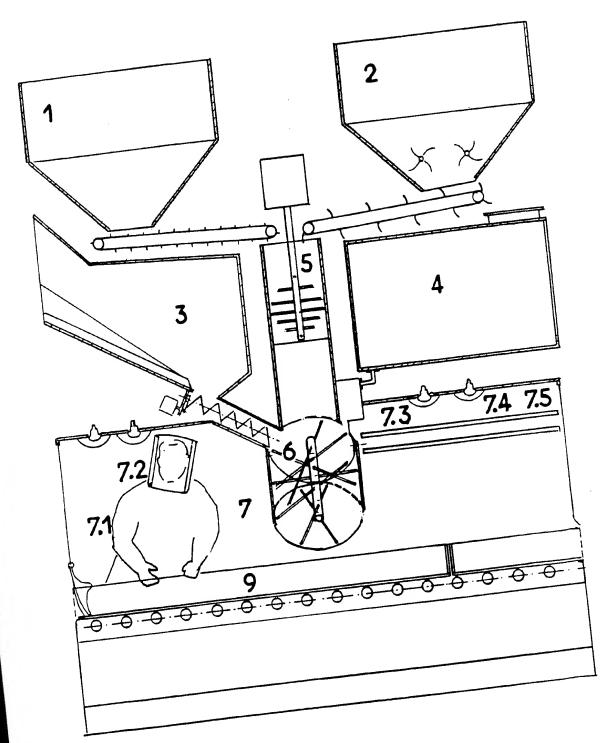
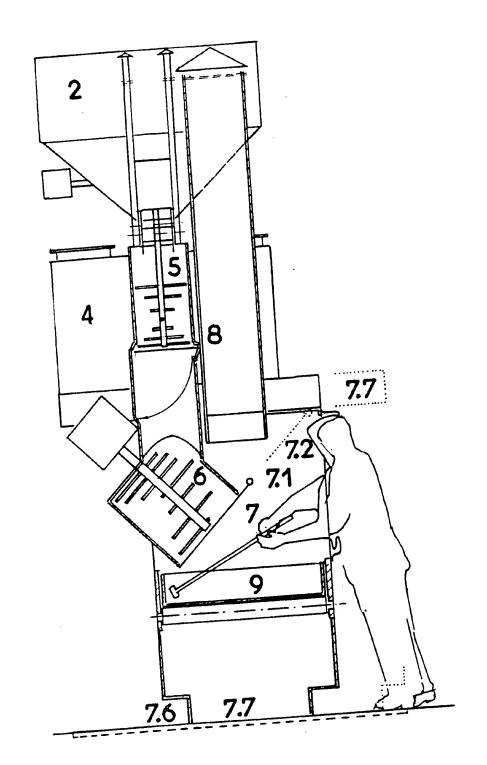


FIG. 1. LANGSSCHNITT

Nummer:

Int. Cl.⁵: Offenlegungstag: DE 40 14 012 A1 C 06 J 11/04

nastad: 31. Oktober 1991



F16. 2. QUERSCHNITT

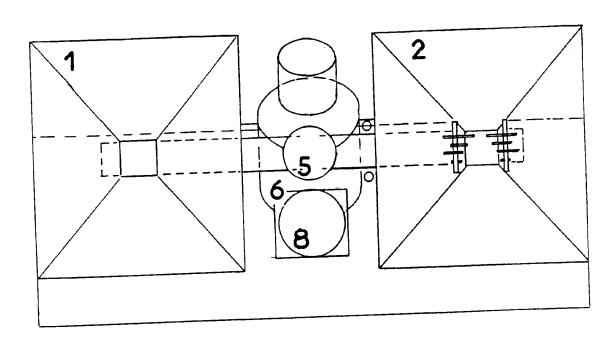
Nummer:

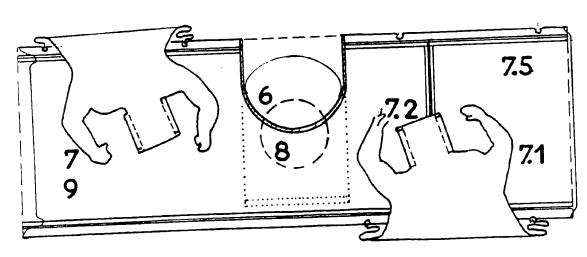
Int. Cl.5:

DE 40 14 012 A1 C 08 J 11/04 31. Oktober 1991

Offenlegungstag:

FIG. 3.AUFSICHT





F16. 4. CRUNDRISS